

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-341342

(43)Date of publication of application : 24.12.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/37

(21)Application number : 05-036139

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 01.02.1993

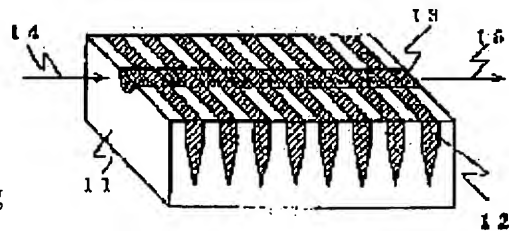
(72)Inventor : MAKIO SATOSHI
NITANDA FUMIO
FURUKAWA YASUNORI
ITO KOHEI
SATO MASAZUMI
KAWAMOTO KAZUTAMI
ITOU AKITOMO

(54) SECOND HIGHER HARMONIC GENERATING ELEMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize an ideal rectangular polarization inversion grid and to efficiently generate a SHG light by periodically arranging polarization inversion regions stretched from regions for starting polarization.

CONSTITUTION: The proton exchanging layer of grid pattern, that is, a region for starting polarization is formed on a substrate surface by using a substrate 11 consisting of LiTaO₃ or LiNbO₃ and the layer is subjected to a heat treatment at $\geq 200^{\circ}\text{C}$ within 10 minutes of holding time after forming a pattern thereon. A polarization inversion region 12 is formed under the proton exchange region by adjusting a temp. rising rate up to the heat treatment temp. to $\geq 50^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ and adjusting a temp. falling rate from the heat treatment temp. to $\geq 50^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ and the top end of the region 12 is made to an acute angle and the depth/width ratio of the polarization inversion lattice formed is also set at >1 . In such a manner, SHG element having high efficiency is realized.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-341342

(43) 公開日 平成5年(1993)12月24日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/37

識別記号

庁内整理番号

8106-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全15頁)

(21) 出願番号 特願平5-36139

(62) 分割の表示 特願平4-34372の分割

(22) 出願日 平成4年(1992)1月24日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 牧尾 諭

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 二反田 文雄

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

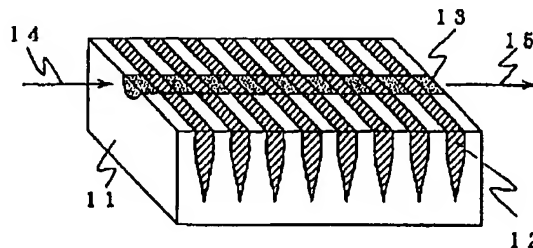
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第2高調波発生素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 分極の芽領域から延在させた分極反転領域を周期的に配置することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現し高効率にSHG光を発生させる。

【構成】 LiTaO_3 、或いは LiNbO_3 基板を用いて、まず基板表面に格子パターンのプロトン交換層すなわち分極の芽領域を形成し、パターン形成後、温度200℃以上で保持時間10分以内で熱処理を行う。前記熱処理温度までの温度勾配を50℃/分以上、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことでプロトン交換領域から下方に分極反転領域を形成し、その先端を鋭角にすると共に形成される分極反転格子の深さ/幅比が1を超えるようにする。これにより、高効率のSHG素子を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に周期的に形成された分極の芽領域と、前記芽領域から延在されて先端が鋭角になされた分極反転領域とを有し、前記分極の芽領域と前記分極反転領域により形成される分極反転格子の深さ／幅比が1を超えていることを特徴とする第2高調波発生素子。

【請求項2】 基板上に周期的に形成された分極の芽領域から延在されて先端が鋭角になされた分極反転領域と、前記分極の芽領域を取り除いた後に前記基板に形成された導波路とを有し、前記分極反転領域により形成される分極反転格子の深さ／幅比が1を超えていることを特徴とする第2高調波発生素子。

【請求項3】 第2高調波発生素子を製造する方法において、基板上に周期的に分極の芽領域を形成し、次いで前記分極の芽領域から分極反転領域を延在させてその先端を鋭角状にし、前記分極の芽領域と前記分極反転領域により形成される分極反転格子の深さ／幅比が1を超えるようにしたことを特徴とする第2高調波発生素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非線形強誘電体光学材料であるLiTaO₃（以下LTと称す）やLiNbO₃（以下LNと称す）基板を用いた第2高調波発生素子（以下SHG素子）及びこの製造方法に関わり、SHG素子の高効率化に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型軽量の青色光源として、波長830nmの半導体レーザを導波路型のSHG素子で半分の波長415nmの青色の光に変換することが注目されている。例えば特開昭61-18934号公報に記載されているようにLiNbO₃基板上にプロトン交換法（LiNbO₃のLiイオンとプロトンの一部置換して光導波路を形成する方法）により光導波路を形成し、上記光導波路の一端に基本波を入射し、チェレンコフ放射によりSHG光を発生させることが提案されている。これを図2に示す。図2において、LiNbO₃よりなる基板21の表面にチャンネル型光導波路13を形成し、この一端より基本波入射光14を入射させると、反対側より断面三日月状のチェレンコフSHG光22が出力される。更に、最近では例えばElectronics Letters、25、11（1989年）の第731～732頁で論じられているように、分極反転を用いて位相整合を行う方法が提案された。すなわち図3に示すようにLiNbO₃基板21上にT1拡散によって周期格子を作製し、約1100℃に加熱して周期格子層だけの分極を反転させることによって三角状分極反転領域31を形成し、その後プロトン交換法によって光導波路13を作製し、基本波14を入射しSHG光15を取り出すものである。LiTaO₃基板を用いる場合には例え

ばAppl. Phys. Lett. 58（24）（1991年）第2732～2734頁で論じられている様に、図4に示すようにLiTaO₃よりなる基板11上にT1拡散の替わりにプロトン交換法によって周期格子を作製し、約600℃に加熱し周期格子層だけ分極を反転させることによって半円状の分極反転領域41を形成し、更にプロトン交換法によって光導波路13を作製する方法も試みられている。そして、この光導波路13に基本波14を入射してSHG光15が取り出される。

10 【0003】 また、他の従来の第2高調波発生素子としては、1991年、9月発行のApplied Physical Lettersの1538頁に記載されたLT導波路を用いたSHG素子や、国際公開番号W090/04807号公報に開示された導波路構造や、特開平4-229841号公報に開示されたSHG素子や、1991年5月9日発行のELECTRONICS LETTERに記載されたSHG素子などが知られている。

【0004】

20 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術には、次に示すような問題点があった。図2に示すチェレンコフ放射を用いる方法では22に示すように発生するSHG光のビーム形状が三日月型となり、極めて波面収差が大きく、これを回折限界まで絞り込むことはほとんど不可能である。上記例に対して新しく提案された図3及び図4に示す分極反転を用いて位相整合を行う方法はSHG光がコリメートされた光であるため、チェレンコフ放射光と比較して集光が極めて容易であるという利点を持つ。ところで、SHG光の発生効率、分極反転格子と光導波路との交差面積或いは交差断面面積に依存しており、これらが大きい程、効率も良くなる。しかし、分極反転格子の断面形状が、T1拡散法で形成されたものは31に示すように三角形であり、プロトン交換法では41に示すように半円形であるため、理想的な矩形断面の分極反転格子を持つSHG素子本来の効率でSHG光を発生できていない。

30 【0005】 また、T1拡散領域は強い光によって屈折率が変化する光損傷が起きやすくなることやプロトン交換領域では非線形光学係数が低下して本来のSHG発生効率が得られないことなど問題があった。また、従来から用いられてきたプロトン交換処理の方法は、図13に示すように恒温槽354内に設置したガラス容器351内にプロトン源である酸353を収容し、この酸の中に基板352をつけることが行われている。この場合、プロトン源である酸によってはガラス容器351が侵されることや基板の全方位がプロトン交換されることにより、酸による化学損傷性の結晶方位による違いにより基板の表面が荒れたり、割れてしまう問題点があった。更に、従来の方法では分極反転格子の作製と光導波路の作製が別々の工程で2回以上のフォトリソグラフィを行わ

なければならないなど問題があった。

【0006】また、Applied Physical LettersのSHG素子にあっては、分極反転格子の幅が $2.1\mu\text{m}$ であるに対してその深さが $1.6\mu\text{m}$ となって非常に浅く、大出力素子に適さないのみならず、熱処理温度も 550°C 程度とかなり高いという問題点があった。W090/04807号公報の導波路構造にあっては、熱処理時に全体を加熱することから熱拡散が全方向に拡がる恐れがあるという問題点があった。また、特開平4-229841号公報に示すSHG構造に

あっては、LTを用いて断面矩形の分極反転層を形成するものであるが、表面の組成変化を生じている恐れのある部分を用いて導波路を形成していることから変換効率が劣化する恐れがあった。

【0007】更に、ELECTRONICS LETTERに記載されたSHG素子にあっては、電子ビームを用いてLN基板に分極反転層を形成するものであるが、このように電子ビームを用いる場合には、電子ビームにより反転層を形成することから反転層の奥行き方向の結晶の均一性が確保できない恐れがあった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は分極反転格子の形状を理想的な矩形状に作製することにある。本発明の目的は図1に示すように周期的に先端が鋭角になされた、例えばスパイク状の分極反転領域を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現し、高効率のSHG光を発生させることができる第2高調波発生素子を提供することにある。尚、本願において使用されるスパイク状なる用語は、単に先端が鋭角になされている状態を示すだけに用いられる。LiTaO₃またはLiNbO₃基板におけるスパイク状分域の存在は、例えばJ. Appl. Phys. vol. 46, No. 3 (1975年)の1063頁に見られるように良く知られていたが、これまでスパイク状分域を制御する手段はなかった。本発明はこの先端が鋭角になされた分極反転領域の生成を人為的に制御することで、基板のc軸方向に垂直に延びる性質を利用して、高効率SHG素子を達成するというものである。

【0009】そこで我々は先端が鋭角になされた分極反転領域が実現する条件について検討したところ、LiTaO₃またはLiNbO₃基板が比較的急速な熱履歴を受けた時に上記した領域が多く出現することを見いだした。このことは急速な熱変化に対応して分極の大きさが急激に変化し、そのため分域壁周辺に実効的な電界が発生するためであり、このためスパイク状分域が分極の方向であるc軸に沿って成長するものと考えられる。このため同様の現象は熱変化だけでなく例えば応力によってもスパイク状分域を生成できる可能性があると考えられ

る。もし分極の芽領域を周期的に形成すれば、このスパイク状分域を周期的に配置することができると考えるに至った。分域の芽としては、局所的に分極の大きさ或いはその向きが周辺部分と異なった領域が分域の芽となりうる可能性があると考えられる。

【0010】以上の考えに基づき、LiTaO₃またはLiNbO₃基板上表面に周期的に先端が鋭角になされた分極反転格子を形成するために、基板表面に周期的な分極の芽領域を形成後、適当な昇降温速度で熱処理を行い周期的な先端が鋭角になされた分極反転領域を形成し、その後表面に上記領域と直交する方向に光導波路を作製することで光導波路内では実質的に矩型の分極反転格子が形成できその結果として高効率のSHG素子を実現できると考えた。また、表面に残った分域の芽を研磨等で除去した後に光導波路を形成しても良い。前記先端が鋭角の分極反転領域の深さは光導波路の深さより大きいことが望ましくそのため分極反転格子の深さは周期方向の幅より大きいこと、すなわち分極反転格子の深さ/幅比が1を超えていることが望ましい。また分極反転格子の周期方向の幅は使用する光の波長によって選ばれるが略 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲で表面に形成した分極の芽領域の幅と略等しくすることにより望ましい矩形状の分極反転格子が実現できる。

【0011】分極反転領域形成のための熱処理においては、熱処理温度までの昇温時もしくは熱処理温度からの降温時の一方または両方に $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の温度変化速度を行うことが望ましい。また、前記基板表面に分極反転の芽となる芽領域すなわち格子パターンを形成し、この芽領域から分極反転領域を延在させることによりその格子パターンと周期が一致した周期を持つスパイク状分極反転領域を形成できる。更に、前記格子パターンの周期方向の幅が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、スパイク状分極反転領域の幅が格子パターン幅と略等しいものがある。また、前記基板表面に格子パターン状のプロトン交換層を形成し熱処理を行うこともできる。更に、前記格子パターン状のプロトン交換層の形成後の熱処理は、熱処理温度が 200°C 以上であり且つ熱処理時間が10分以内でよい。

【0012】また、本発明の目的は理想的な矩形状の分極反転格子を材料本来の特性を発揮できる様な組成領域に形成し、高効率のSHG素子を作製することにある。すなわち、本発明の目的は図9に示すようにプロトン交換領域である分極の芽領域から延在する分極反転領域を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現し、高効率のSHG光を発生させることにある。

【0013】LiTaO₃またはLiNbO₃基板上表面にプロトン交換領域である分極の芽領域から周期的分極反転領域を形成するために、まず、基板表面に光導波路を作製し、プロトン交換による周期的な格子パターンを形成後、適当な昇降温速度で熱処理を行って芽領域が

ら分極反転領域を延在させることで光導波路内に実質的に矩型の分極反転格子が形成できる。その結果として高効率のSHG素子を実現できる。

【0014】また、本発明によれば、 LiTaO_3 ；または LiNbO_3 ；基板の様な組成領域内に周期的分極反転領域を形成するために、プロトン交換による周期的な格子パターンを形成時に適当な昇降温速度の熱履歴を与えることで周期的な先端が鋭角の分極反転領域を形成し、その後、そのままもしくは再熱処理を加えた後、光導波路を作製することで、光導波路内に実質的に矩型の分極反転格子が形成できる。更に、図15に示すようにプロトン交換処理の方法としては、プロトン交換源である酸の表面張力を用いて基板表面に酸を保持し、方向性加熱手段、例えばプレート型ヒーターにより急激な熱履歴を与えながら結晶基板の一面のみにプロトン交換を行うことで周期的な先端が鋭角の分極反転領域を形成できる。また、基板ホルダーとして熱伝導性が良く、プロトン源である酸に侵されにくい白金を用い、その形状を板状またはもし酸がこぼれた時のヒーターの保護用のために皿状とする。その結果として容易に高効率のSHG素子を実現できると考えた。

【0015】また、本発明の目的は理想的な矩形状の分極反転格子と光導波路を1回のフォトリソグラフィで容易に作製した高効率のSHG素子を作製することにある。すなわち、本発明の目的は図18に示すようにプロトン交換領域（芽領域）から伸びる分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現し、更にプロトン交換領域を光導波路とすることで、高効率のSHG光を発生させる素子を簡単な工程で作製することにある。

【0016】また、本発明の目的は、分極反転格子の幅と導波路の幅とを同一に形成した第2高調波発生素子及びその製造方法を提供すること。本発明は、また、前記周期的分極反転格子形成後、熱処理により基板表面のプロトン交換領域の屈折率を高くすることで光導波路とすることを特徴とする。本発明は更に、前記熱処理温度が200℃以上であり且つ熱処理時間が20分以内であることを特徴とする。

【0017】本発明は更に、前記熱処理において処理温度までの昇温時もしくは処理温度からの降温時の一方または両方に50℃/分以上の温度変化速度を含むことを特徴とする。本発明は更に、前記酸はピロリン酸、リン酸、安息香酸、ステアリン酸を用いることを特徴とする。また、本発明の目的は、 MgO を1モル%以上添加した LiTaO_3 基板を用いることにより光透過性に優れた第2高調波発生素子を提供すること。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳しく説明する。

【0019】（実施例1）図1は本発明によるSHG素

子の実施例を示す構成及び動作説明図、図5(a)～(h)は上記SHG素子の製造工程を示す図である。図6、7はスパイク状分極反転格子、図8は従来の半円状の分極反転格子を示す写真である。図1において、11は表面が-c面である LiTaO_3 ；単結晶基板で自発分極の向きは下向きである。12は分極が例えばスパイク状に反転された部分で、この部分では分極の向きは上向きである。M. Didomenico Jr. らの文献 *Journal of Applied Physics* Vol. 40, No. 2 720～734頁によると非線形光学係数の符号は LiNbO_3 ；または LiTaO_3 ；等の空間群 $R3c$ の強誘電体結晶の場合自発分極の向きと一致する。従って、本実施例の基板並びに光導波層の非線形光学係数も周期的に反転されているといえる。13はチャンネル型光導波路であり、基本波、SHG光もこの部分に閉じ込められて伝搬する。14は入射基本波で結晶表面に垂直方向に偏光している。15は光導波層部分で発生したSHG光であり、やはり結晶表面に垂直な方向に偏光している。

【0020】次に、本発明の分極反転格子の形成方法を図5を用いて説明する。図5(a)に示すように LiTaO_3 ；基板の-z(c)面を使用するレーザー光波長 λ の1/10程度まで研磨した基板11を用意する。図5(b)に示すように基板11の-z面上にTa膜51を30nmスパッタリングで成膜する。図5(c)に示すようにTa膜51上にホトレジスト52をスピンコートし、分極反転12を行う部分が窓あけされたホトマスクを用い、通常のホトリソグラフィ技術によりホトレジスト52のパターニングを行った。ホトマスクのパターン周期は1～10 μm で発生させるSHG光の周期に合わせてある。図5(d)に示すようにパターニングしたホトレジスト52をマスクとして、 CF_4 、 Cl_2 ガスを用いたRIEによるドライエッチング或いはウェットエッチングにより、Ta膜51をパターニングする。図5(e)に示すようにホトレジスト52をアセトンにより除去し、ピロリン酸を用いてプロトン交換を260℃、30～60分で行うことで、分極の芽領域（以下プロトン交換領域乃至交換層と称す）53が形成される。図5(f)に示すようにTa膜51を NaOH の水溶液でエッチングする。図5(g)に示すように上記プロトン交換層53が形成された基板を電気炉に挿入し、熱処理を行うことで分極反転層はプロトン交換層53を核乃至芽として下方に延び、結果的に先端が鋭角になされたスパイク状分極反転領域12を形成させる。熱処理条件は温度540℃で保持時間0.5分、熱処理温度までの昇温速度を50℃/分以上で行い、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことによりスパイク状分極反転領域すなわち分極反転格子12が作製できた。その深さは基板表面に形成される光導波路深さより大きく基板厚さより小さかった。またその幅はプロトン交換パター

ンの幅と略等しく、光導波路の深さの範囲では略矩形状の分極反転格子を実現できた。また、分極反転格子12の深さ／幅比は1を超える大きさとし、これにより導波路面積を大きくして大出力化に対応することができる。この場合、特にバルク型のSHG素子として用いることにより、効率良くSHG光を発生させることができる。この格子12の深さ／幅比が1を超えることによる作用効果は、後述する他の全ての実施例においても同様に発揮される。尚、上記熱処理時間を例えば5分間より長く行くと形成されたスパイク状の分極反転格子12が消滅するので、保持時間は分極反転格子12が消滅しない時間、例えば5分以内とする。図5(h)に示すようにスパイク状反転格子12を形成後、基板表面のプロトン交換層54を研磨により除去し、その後、通常のプロトン交換法により基板表面に分極反転格子に直交するように光導波路を作製した。光導波路の導波方向は分極反転格子の周期方向に対して垂直方向に図5(a)～(f)までを行い、最後に導波路端面を光学研磨することによりSHG素子が作製される。また、プロトン交換層が残ったまま光導波路を作製しても良い。図6は作製されたスパイク状分極反転格子の断面写真である。上部のプロトン交換層及びスパイク状分極反転格子の反転部分と基板部分の間隔が1対1になるまで研磨し、その後基板表面に光導波路を作製することで高効率のSHG素子可以实现できる。

【0021】前述した作製方法でスパイク状分極反転格子を作製し、基板表面を研磨せずに光導波路を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。基本波の光源としてチタン-サファイヤレーザを用いて、作製したSHG素子に波長830nmの基本波を入射したところ、415nmの青色SHG光が得られた。この時のSHG光出力は2.8mWであり、規格化SHG効率は10%/W・cm²であった。この時の作製された分極反転格子は図7で示すような理想的な矩形状に近い分極反転格子が形成されており、先端がスパイク状であった。

【0022】次に、比較のために熱処理時間を10分と長くし他の条件は全く実施例と同様にして別のSHG素子を作製した。この時作製された分極反転格子の断面を観察すると図8で示すような半円状であった。次にSHG光出力を実施例と同様に測定したところこの時のSHG光出力は0.1mWであり、規格化SHG効率は4%/W・cm²であった。このことにより、スパイク状分極反転格子を用いることが高効率のSHG素子に有用であることが分かった。尚、上記実施例において分極反転格子の形状は、スパイク状のものについて説明したが、これに限定されないのは勿論であり、後述する実施例においても同様である。

【0023】以上の説明から明らかなように、本実施例によれば、分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、高効率のSH

G光を発生できるSHG素子可以实现できる。また、上記実施例ではLT基板について主に説明したが、LN基板についても同様な作用効果を生ずる。また、以下に説明する全ての実施例においても、その作用効果はLN基板においても同様に発揮される。

【0024】(実施例2)上記実施例では分極反転領域形成後に光導波路を形成したが、これらの形成手順を以下のように逆にし、また、プロトン交換領域を残すようにしてもよい。以下、本発明の第2実施例について詳しく説明する。図9は本発明によるSHG素子の実施例を示す構成及び動作説明図、図10(a)～(g)は上記SHG素子の製造工程を示す図である。図11はプロトン交換領域外に形成された分極反転格子、図12は半円状の分極反転格子を示す写真である。

【0025】図9において、11は表面が-c面であるLiTaO₃；単結晶基板で自発分極の向きは下向きである。12は分極が組成変調領域であるプロトン交換領域(分極の芽領域)16とそれ以外に形成された部分で、これらの部分では分極の向きは上向きである。13はチャンネル型光導波路であり、基本波、SHG光もこの部分に閉じこめられて伝搬する。14は入射基本波で結晶表面に垂直方向に偏光している。15は光導波路部分で発生したSHG光であり、やはり結晶表面に垂直な方向に偏光している。

【0026】次に、本発明の分極反転格子の形成方法を図10を用いて説明する。図10(a)に示すようにLiTaO₃；基板の-Z(c)面上にプロトン交換法により光導波路13を形成した基板11を用意する。このように最初に導波路13を形成した点を除き、図10(b)から図10(g)に示す各工程は先の実施例1における図5(b)から図5(g)に示す各工程と同様に操作される。以上のようにして作製された分極反転格子乃至領域12の深さは基板表面に形成された光導波路及びプロトン交換層の深さより大きく基板厚さより小さかった。またその幅はプロトン交換パターンの幅と略等しく、光導波路の深さの範囲では略矩形状の分極反転格子を実現できた。最後に導波路端面を光学研磨することによりSHG素子が作製される。また、この場合にも、実施例1と同様に熱処理時の保持時間を例えば5分間より長く行くと形成されたスパイク状の分極反転格子12が消滅するので、保持時間は分極反転格子12が消滅しない時間、例えば5分以内とする。

【0027】以上示した作製方法で分極反転格子を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。この素子に実施例1で用いたと同様なチタン-サファイヤレーザを用いて基本波を入射したところ、実施例1と同様なSHG光出力、規格化効率を得ることができた。この時の作製された分極反転格子は図11で示すような理想的な矩形状に近い分極反転格子が形成されており、先端がスパイク状であった。

【0028】次に、比較のためにプロトン交換領域のみが分極反転された別のSHG素子を作製した。この時作製された分極反転格子の断面を観察すると図12で示すような半円状であった。次にSHG光出力を実施例と同様に測定したところこの時のSHG光出力は0.1mWであり、規格化SHG効率は4%/W・cm²であった。このことにより、スパイク状分極反転格子を用い、プロトン交換領域以外に分極反転格子を作製することが高効率のSHG素子に有用であることが分かった。以上の説明から明らかなように、本実施例によれば、プロトン交換領域以外に分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、高効率のSHG光を発生できるSHG素子が実現できる。

【0029】(実施例3) 先の実施例にあっては、プロトン交換操作とスパイク状の分極反転格子の形成操作を別工程で行っているが、以下に示すようにこれを同時に行うようにしてもよい。以下、本発明の第3実施例について詳しく説明する。図14はプロトン交換熱処理の方法を示す図、図15(a)～(g)は上記SHG素子の製造工程を示す図である。図16はプロトン交換領域外に形成された分極反転格子、図17は半円状の分極反転格子を示す写真である。本実施例においては最終的には先の第2実施例の図9にて示す構造と同様なSHG素子が形成される。従って、先に説明したように図9において11は表面がc面であるLiTaO₃。単結晶基板で自発分極の向きは下向きである。12は分極が組成変調領域であるプロトン交換領域16とそれ以外に形成された部分で、これらの部分では分極の向きは上向きである。13はチャンネル型光導波路であり、基本波、SHG光もこの部分に閉じこめられて伝搬する。14は入射基本波で結晶表面に垂直方向に偏光している。15は光導波路部分で発生したSHG光であり、やはり結晶表面に垂直な方向に偏光している。

【0030】次にプロトン交換処理について説明する。酸性の溶液に基板等を浸漬するプロトン交換により、基板表面からH⁺イオンが基板内に侵入して基板のLiと交換され、組成変化層が形成される。特に磷酸類は解離定数が安息香酸(C₆H₅COOH、融点121℃、沸点250℃)に比べ2～3桁高く、Hの濃度が高いため組成変化の度合いが大きくなる。また、300℃程度まで液体での高温処理が可能であり、蒸発量が極めて少なく制御性や作業性が良い。更に、水に可溶なためサンプル及び容器や治具の洗浄が可能である。磷酸としてピロ磷酸(H₄P₂O₇、融点61℃、沸点300℃)を用いた。図14において、表面がc面であるLiTaO₃。単結晶基板11を基板ホルダーである白金板62上に置き、ピロ磷酸63を基板11上に表面張力を利用して数滴たらし保持する。プロトン交換温度に加熱された方向性加熱手段、例えばプレート型ヒーター64上に62の基板ホルダーを置き、これを一方向すなわち裏面か

ら加熱して数分～数時間プロトン交換を行う。ここで方向性加熱手段とは基板をその片面より加熱し得る加熱手段を意味するものとする。プロトン交換後、基板を取り出し水洗することで63のピロ磷酸を除去する。これにより基板11の一面のみにプロトン交換層65が形成される。プロトン交換はすべて大気中で行った。また、選択的にプロトン交換するには、ピロ磷酸に融けないTa膜を基板表面につけフォトリソグラフィにより、格子マスクを作製することで可能である。ここで基板ホルダー62は熱伝導性が良く、プロトン源である酸に侵されにくい白金を用い、その形状を板状または皿酸がこぼれた時のヒーターの保護用のために皿状とした。

【0031】次に、本発明の分極反転格子の形成方法を図15を用いて説明する。図15(a)に示すようにLiTaO₃基板11を用意する。以下の図15(b)から図15(d)に示す各工程は先の実施例1における図5(b)から図5(d)に示す各工程と全く同様に操作される。そして、図15(e)に示すようにホトレジスト72をアセトンにより除去し、ピロ磷酸を用いて図14で示したプロトン交換熱処理を260℃、30～60分で行うことで、プロトン交換領域16が形成されると同時にスパイク状分極反転領域12を形成させる。図14のヒーター64へ基板ホルダー62を置く時と取り外す時に基板11は急激な熱変化を受ける。この時のプロトン交換処理温度までの昇温速度を50℃/分以上で行い、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことによりプロトン交換領域16外にスパイク状分極反転領域すなわち分極反転格子12が作製できた。図15(f)に示すようにTa膜51をNaOHの水溶液でエッチングする。そのまましくは再熱処理を温度400℃で保持時間0.5分、熱処理温度までの昇温速度を50℃/分以上で行い、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことでプロトン交換による非線形光学定数の低下を抑制できる。その後、光導波路を作製する。作製された分極反転格子の深さは基板表面に形成された光導波路及びプロトン交換層の深さより大きく基板厚さより小さく、その幅はプロトン交換パターンの幅と略等しく、光導波路の深さの範囲では略矩形状の分極反転格子を実現できた。最後に導波路端面を光学研磨することによりSHG素子が作製される。また、プロトン交換層領域を導波路形成前に研磨により除去することでプロトン交換による非線形光学定数の影響を防いでも良い。

【0032】このように、この実施例によれば、プロトン交換と同時に分極反転格子12を形成することができるので、その後の熱処理が不要となり工程数を減らすことができる。また、プロトン交換時、一方向すなわち基板の裏面から加熱するようにしているので、加熱炉等にて全体加熱を行う場合と比較して熱拡散方向を制御でき、良好な分極反転格子を形成できる。以上示した作製

方法で分極反転格子を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。この素子に実施例1で用いたと同様なチタン-サファイヤレーザを用いて基本波を入射したところ、実施例1と同様なSHG光出力、規格化SHG効率を得ることができた。この時の作製された分極反転格子は図16(a)で示すような理想的な矩型に近い分極反転格子が形成されており、先端がスパイク状であった。

【0033】また、図16(b)は、上記操作において基板としてLiTaO₃を使用し、ピロ磷酸を用いたプロトン交換を260℃で30分間行い、その後、プロトン交換熱処理を440℃で0.5分間行った時の結晶構造を示す。また、図16(c)は、上記操作において基板としてLiNbO₃を使用し、ピロ磷酸を用いたプロトン交換を230℃で16分間行い、その後、熱処理を700℃で0.5分間行った時の結晶構造を示す。これらによれば、プロトン交換層の厚さは1μm以下でもあるにもかかわらず、分極反転領域は上記プロトン交換層から基板内に深く伸び進んでその長さが40μm以上にも達しており、その先端は薄く鋭くなったスパイク状とな

って良好であることが判明する。

【0034】次に、比較のためにプロトン交換領域のみが分極反転された別のSHG素子を作製した。この時作製された分極反転格子の断面を観察すると図17で示すような半円状であった。次にSHG光出力を実施例と同様に測定したところこの時のSHG光出力は100nWであり、規格化SHG効率は4%/W・cm²であった。このことにより、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域以外にスパイク状分極反転格子を作製することで容易に高効率のSHG素子が実現できることが分かった。

【0035】(実施例4) 先の実施例3にあっては分極反転格子の形成と光導波路の形成を別工程で行うようにしたが、以下に示すようにこれを1回のフォトリソグラフィだけで形成するようにしてもよい。以下、本発明の第4実施例について詳しく説明する。図18は本発明によるSHG素子の実施例を示す構成及び動作説明図、図19(a)~(g)は上記SHG素子の製造工程を示す図である。図20はプロトン交換領域から延在させて形成された分極反転格子、図21は半円状の分極反転格子を示す写真である。

【0036】図18において、11は表面がc面であるLiTaO₃、単結晶基板で自発分極の向きは下向きである。12は組成変調領域であるプロトン交換領域16と同時に形成された反転分極であり、これらの部分では分極の向きは上向きである。13はチャンネル型光導波

路となり、基本波、SHG光もこの部分に閉じこめられて伝搬する。14は入射基本波で結晶表面に垂直方向に偏光している。15は光導波路部分で発生したSHG光であり、やはり結晶表面に垂直な方向に偏光している。

【0037】次のプロトン交換処理については、前述した第3実施例の場合と全く同様に行われ、ピロ磷酸等を用いて行われる。また、プロトン交換時の酸は、磷酸、安息香酸、ステアリン酸を用いることでも可能であることは容易に類推する事ができる。

【0038】次に、本発明の分極反転格子と光導波路の形成方法を図19を用いて説明する。図は光導波路と分極反転格子部分の断面図である。図19(a)に示すようにLiTaO₃基板11を用意する。以下、図19(b)から図19(d)に示す各工程は、図19(c)において導波路幅2~6μmで窓あけされたホトマスクを用いた点を除き、先の実施例1における図5(b)から図5(d)に示す各工程と全く同様に操作される。そして、図19(e)に示すようにホトレジスト72をアセトンにより除去し、ピロ磷酸を用いて第3実施例の図14で示したプロトン交換熱処理を260℃、30~60分で行うことで、プロトン交換領域乃至交換層16が形成されると同時にスパイク状分極反転層12を形成させる。図14のヒーター64へ基板ホルダー62を置く時と取り外す時に基板11は急激な熱変化を受ける。この時のプロトン交換処理温度までの昇温速度を50℃/分以上で行い、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことによりプロトン交換領域16とスパイク状分極反転領域すなわち分極反転格子12が作製できた。図19(f)に示すようにTa膜51をNaOHの水溶液でエッチングする。熱処理を温度380℃で保持時間5分、熱処理温度までの昇温速度を50℃/分以上で行い、熱処理温度からの降温速度を50℃/分以上で行うことでプロトン交換部分の屈折率を高くし光導波路を形成する。また、プロトンによる非線形光学定数の低下を抑制できる。熱処理時間が20分以上行くとプロトンの拡散が大きくなり過ぎるために光導波路の損失が大きくなってしまふ。作製された分極反転格子の深さは基板表面に形成された光導波路及びプロトン交換層の深さより大きく基板厚さより小さく、その幅はプロトン交換パターンの幅と略等しく、光導波路の深さの範囲では略矩型状の分極反転格子を実現できた。最後に導波路端面を光学研磨することによりSHG素子が作製される。

【0039】以上示した作製方法で分極反転格子を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。この素子に実施例1で用いたと同様なチタン-サファイヤレーザを用いて基本波を入射したところ、実施例1と同様なSHG光出力、規格化SHG効率を得ることができた。この時の作製された分極反転格子は図20で示すような理想的な矩型に近い分極反転格子が形成されており、先端がスパイク状であった。特に、図20においては第1実

施例の図6と異なり、各分極反転格子がその上端部において接触することなく明確に離間しており、良好な構造となっているのが判明する。

【0040】次に、比較のためにプロトン交換領域のみが分極反転された別のSHG素子を作製した。この時作製された分極反転格子の断面を観察すると図21で示すような半円状であった。次にSHG光出力を実施例と同様に測定したところこの時のSHG光出力は100nWであり、規格化SHG効率 $4\%/W \cdot cm^2$ であった。このことにより、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域外に伸びるスパイク状分極反転格子と導波路とを1回のフォトリソグラフィの工程で容易に作製することができ、高効率のSHG素子が実現できることが分かった。また、スパイク状分極反転格子となるプロトン交換領域は図22に示すような熱処理を行うことにより屈折率が高くなり、光導波路として構成することができる。すなわち、 $LiTaO_3$ または $LiNbO_3$ 基板の様な組成領域内に周期的分極反転領域を形成するために、プロトン交換による周期的な格子パターンを形成する時に適当な昇降温速度の熱履歴を与えることで周期的なスパイク状の分極反転領域を形成し、その後、再熱処理を加えることでプロトン交換領域を光導波路とすれば、光導波路内に実質的に矩型の分極反転格子が形成できる。この方法を用いれば分極反転格子と光導波路を1回のフォトリソグラフィだけで作製できる。この場合、プロトン交換処理の方法として、図19に示すように例えばプレート型ヒーターを用いて行う。

【0041】以上の説明から明らかなように、本実施例によれば、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域以外に伸びるスパイク状分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、1回のフォトリソグラフィの工程で高効率のSHG光を発生できるSHG素子が容易に実現できる。

【0042】(実施例5)以上の各実施例に示すようにスパイク形状の分極反転格子を形成することによりSHG光の発生効率を高めることができるが、以下に示すように基板材料にMgを添加することにより更にSHG光の発生効率を高めることができる。

【0043】以下、本発明の第5実施例をより詳細に説明する。試料を次の作製方法により作成した。まずチョクラルスキ法により、直径100mm深さ120mmのイリジウムで作られた坩堝内に約5Kgの $LiTaO_3$ 原料粉(育成に用いた原料は純度4Nの Li_2O 、 Ta_2O_5 、 MgO の粉末を混合したものである。)をいれ高周波加熱によりこれを溶かし、融液を作り、その後シード付けを行い、所定の方位に約3日間で、2インチの単結晶を育成した。この時の育成速度は1~2mm/h、回転速度は10~20rpmである。次に、上記方法により育成した結晶体を単一分域化処理を行った。結晶を結晶と非反応性の導電性粉末を介して、結晶のZ軸

方向に対向するように例えばPt電極板を設け、電気炉内に挿入して単一分域化処理を行う。その後、それぞれの結晶から各々がx軸方位、y軸方位、及びz軸方位に平行な $10 \times 10 \times 10 mm^3$ 、の正方形ブロックを切り出し、その各面を鏡面研磨した。或いはそれぞれの結晶から2インチのウエハを作成した。このようにしてタンタル酸リチウム単結晶を準備し、光透過特性について調べた。

【0044】この結果の例を図23に示す。鉄等の遷移金属不純物を数~数十ppmと多く含むSAWグレードのタンタル酸リチウム単結晶は、300~500nmの広い波長範囲に大きな光吸収がある。鉄、マンガン、クロムなどの遷移金属不純物を1ppm以下に低減したタンタル酸リチウム単結晶(光学グレードと称す)は、鉄の多い結晶に比べて300~500nmでの光吸収は小さくなったが、400nm以下での吸収はあるため400nm以下の青色SHG光の発生用基板としては光透過性は不十分である。更にMgOを1mol%添加した結晶では基礎吸収端が約2nm短波長側へ移動し、MgO添加量を増やすと更に基礎吸収端は短波長側になった。特に、MgO添加による顕著な効果は波長280~400nmでの光透過率の向上であり、この基板を用いれば、基本光として波長が800nm以下の、例えば780nmの半導体レーザを用いた390nm発光のSHG素子が実現可能になる。また、MgOを5mol%程度添加すれば基本光として700nmの光を用いて350nm近傍の発光も可能となり、その応用範囲を広げる。

【0045】そこで、MgO添加により光透過性が向上したタンタル酸リチウム単結晶及び無添加のタンタル酸リチウム単結晶を基板として用い図24に示す方法で分極反転格子を形成した。このMgOを添加したLT基板を用いてSHG基板を製造する方法は、実施例2において図10(a)から図10(g)にて用いられた方法と全く同様な工程が用いられる。このようにして形成された分極反転格子の深さは基板表面に形成される光導波路深さより大きく基板厚さより小さかった。またその幅はプロトン交換パターンの幅と略等しかった。分極反転格子12を形成後、基板表面のプロトン交換層を研磨により除去し、通常のプロトン交換法により基板表面に光導波路を作製した。最後に導波路端面を光学研磨することによりSHG素子が作製される。

【0046】以上示した分極反転格子に光導波路を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。基本波の光源としてチタン-サファイヤレーザを用いて、作製したSHG素子に波長820nmの基本波を入射したところ、410nmの青色SHGが得られた。この時、分極反転格子の断面が矩形状で分極反転領域はその深さが周期方向の幅よりも大きい場合には、SHG光出力は15mWでの高出力のSHG光が得られ、パワー密度 $165 KW/cm^2$ で安定した出力が得られた。更に分極反転

格子の周期を変え、波長780nmの半導体レーザーを基本波として用いSHG光の出力を評価したところ、波長280~400nmでの光透過性の向上したMgOを添加したタンタル酸リチウム単結晶を基板に用いた素子では約1.5mWのSHG光の出力が得られた。一方、無添加のタンタル酸リチウム単結晶を基板に用いた素子では基板での光吸収が大きいため0.7mWのSHG光出力しか得られなかった。

【0047】熱処理時間によっては、作製された分極反転格子の断面を観察すると矩形状になることもある。このような矩形状などの分極反転領域はその深さが周期方向の幅よりも大きい場合には、光の入射方向に対する分極反転部と非反転部の形状比が1対1になることになる。一方、熱処理時間等の分極反転の作製方法を変えると、作製された分極反転格子の断面を観察すると半円状になることもある。このような半円状などの分極反転領域はその深さが周期方向の幅よりも小さい場合には、光の入射方向に対する分極反転部と非反転部の形状比が完全な1対1からずれていることになり、十分なSHG光を発生することができない。

【0048】以上示したMgOを添加したタンタル酸リチウム単結晶の分極反転格子に光導波路を作製し、素子長1cmのSHG素子を作製した。基本波の光源としてチタン-サファイヤレーザを用いて、作製したSHG素子に波長820nmの基本波を入射したところ、410nmの青色SHG光が得られた。この時、分極反転格子の断面が矩形状で分極反転領域はその深さが周期方向の幅よりも大きい場合には、SHG光出力は15mWでの高出力のSHG光が得られ、パワー密度165KW/cm²で安定した出力が得られた。

【0049】一方、分極反転格子の断面が半円状で分極反転領域の深さが周期方向の幅よりも小さい場合には、9mWのSHG光が得られた。このことにより、タンタル酸リチウム単結晶に分極反転格子を形成し、好ましくは、その断面が矩形状になり、分極反転領域の深さが周期方向の幅よりも大きい場合には、光の入射方向に対する分極反転部と非反転部の形状比が1対1になり高効率のSHG素子に有用であることが分かった。特に、基板材料にMgOを添加することにより、基礎吸収端を端波長側にシフトさせることができ、高効率のSHG素子が実現できると共にその応用範囲を拡大することができた。

【0050】本発明のMgO添加により耐光損傷強度が向上した結晶を基板に用い、レーザー光源からの出射光を電気光学結晶へ入射し光の位相を変化させる光変調器を試作したところ、その動作は安定であることが確認された。本発明によりはじめて波長400nm以下の短波長帯での光透過性に優れたタンタル酸リチウム単結晶を得ることができた。これにより400nm以下の短波長光を用いる光素子用基板にタンタル酸リチウム単結晶を

用いることができ、タンタル酸リチウム単結晶の持つ大きな非線形光学定数を生かしたSHG素子の安定性と高出力化の特性向上ができる。

【0051】また、好ましくは1モル%以上のMgOを添加したLT単結晶は無添加結晶に比べ基礎吸収端が短波長側へシフトし、結晶の着色は消え、結晶の色は無色透明に変化した。また、得られた光透過性に優れたタンタル酸リチウム単結晶をウエハ状に加工し光素子の基板として用い、タンタル酸リチウム単結晶の分極方向を周期的に反転させ、この分極反転領域はその深さが周期方向の幅よりも大きい構造を作成することにより理想的な矩形状の分極反転格子を持つSHG素子本来の効率でSHG光を発生できた。

【0052】上記の構成により、結晶の光透過特性を大幅に改善することができ、特に短波長光を用いる波長変換素子、光変調器、光偏向器などの種々の光学素子を安定に動作させることができた。本発明を実施するに当たって単結晶育成の手段に限定はなく、通常はチョクラスキー法によるのが一般的で、場合によってはブリッジマン法やフローティングゾーン法やファイバーベディスタル法により育成することも可能である。

【0053】また原料としてのLi₂CO₃とTa₂O₅の配合比は通常のコングルエント組成が高品質単結晶が得られ易いために単結晶育成の面からみると望ましいが、素子用途によっては単結晶基板の屈折率を変えたものが必要とされることもある。このような場合にはLi₂CO₃とTa₂O₅の配合比を変えることにより所望の単結晶基板が得られる。尚、該元素の添加は混合時に行うのが原料均一化の上で望ましいが、原料融体中に添加してもよい。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば次のように優れた作用効果を発揮することができる。本発明によれば、先端が鋭角になされた分極反転領域を作製して深さ/幅比が1を超えた分極反転格子を形成することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、高効率のSHG光を発生できるSHG素子が実現できる。また、本発明によれば、プロトン交換領域（分極の芽領域）から延在させた分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、高効率のSHG光を発生できるSHG素子が実現できる。更に、本発明によれば、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域以外に分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、高効率のSHG光を発生できるSHG素子が容易に実現できる。また更に、本発明によれば、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域以外に伸びる先端が鋭角の分極反転格子を作製することで理想的な矩形状の分極反転格子を実現することができ、1回のフォトリソグラフィの工程で高効率のSHG光を発生できるSHG素子が容

易に実現できる。また、プロトン交換熱処理時にプロトン交換領域外に伸びる分極反転格子と導波路を1回のフォトリソグラフィの工程で製造できる。また、本発明によれば、波長400nm以下の短波長帯での光透過性に優れたタンタル酸リチウム単結晶を得ることができた。これにより400nm以下の短波長光を用いる光素子用基板にタンタル酸リチウム単結晶を用いることができ、タンタル酸リチウム単結晶の持つ大きな非線形光学係数を生かしたSHG素子の安定性と高出力化の特性向上ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を説明するための構造図である。

【図2】チェレンコフ放射を用いた従来のSHG素子を示す図である。

【図3】三角形状の分極反転格子を用いた従来のSHG素子を示す図である。

【図4】半円状の分極反転格子を用いた従来のSHG素子を示す図である。

【図5】(a)～(h)はそれぞれ本発明に係るスパイク状分極反転格子の作製方法を示す図である。

【図6】スパイク状分極反転格子の結晶構造を示す写真である。

【図7】スパイク状分極反転格子の結晶構造を示す写真である。

【図8】半円状分極反転格子の結晶構造を示す写真である。

【図9】本発明の実施例を説明するための構造図である。

【図10】(a)～(g)はそれぞれ本発明に係るスパイク状分極反転格子の作製方法を示す図である。

【図11】プロトン交換領域外のスパイク状分極反転格子の結晶構造を示す写真である。

【図12】半円状分極反転格子の結晶構造を示す写真である。

【図13】従来のプロトン交換の方法を示す図である。

【図14】本発明によるプロトン交換熱処理を示す図である。

【図15】(a)～(g)はそれぞれ本発明に係るスパイク状分極反転格子の作製方法を示す図である。

【図16】プロトン交換領域外のスパイク状分極反転格子が基板上に形成された微細なパターンを表している写

真である。

【図17】半円状分極反転格子が基板上に形成された微細なパターンを表している写真である。

【図18】本発明の実施例を説明するための構造図である。

【図19】(a)～(g)はそれぞれ本発明に係るスパイク状分極反転格子と光導波路の作製方法を示す図である。

【図20】プロトン交換領域とスパイク状分極反転格子を示す基板上に形成された微細なパターンを表している写真である。

【図21】半円状分極反転格子を示す基板上に形成された微細なパターンを表している写真である。

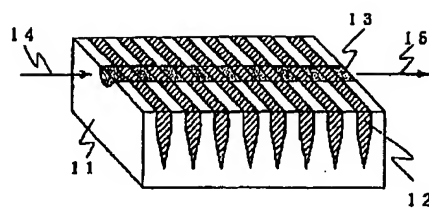
【図22】プロトン交換導波路の熱処理時間に対する屈折率を示す図である。

【図23】各種タンタル酸リチウム単結晶及びニオブ酸リチウム単結晶の光透過特性を測定した図である。

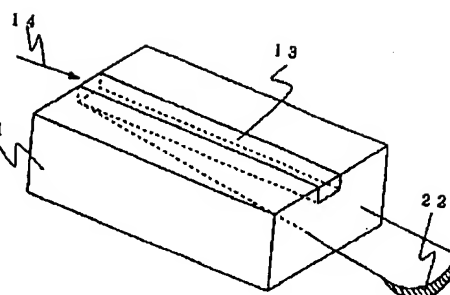
【符号の説明】

11, 511	基板 (LiTaO ₃)
12	スパイク状分極反転領域
13	チャンネル型光導波路
14	基本波入射光
15	SHG出力光
21	基板 (LiNbO ₃)
22	チェレンコフSHG光
31	三角状分極反転領域
41	半円状分極反転領域
51	Ta膜
52	ホトレジスト
53	プロトン交換領域
54	研磨除去領域
62	白金製基板ホルダー
63	ピロ磷酸
64	プレート型ヒーター
65	プロトン交換層
71	Ta膜
72	ホトレジスト
351	ガラス容器
352	基板
353	酸
354	恒温槽

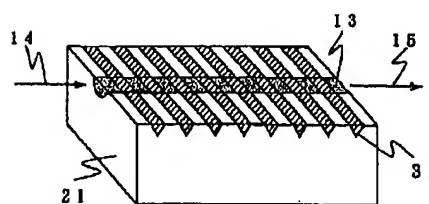
【図1】



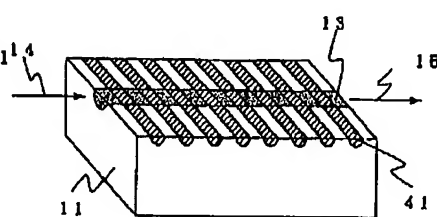
【図2】



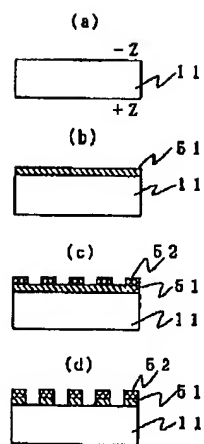
【図3】



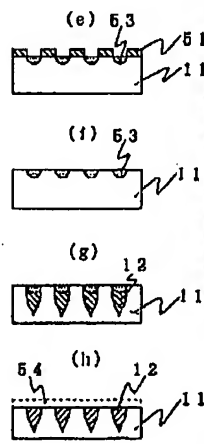
【図4】



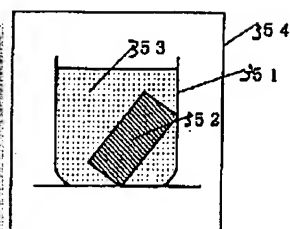
【図5】



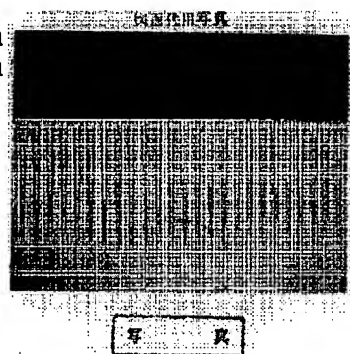
【図6】



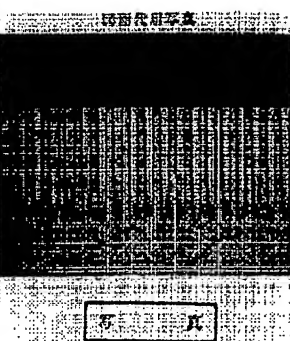
【図13】



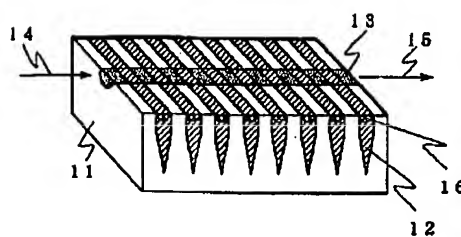
【図7】



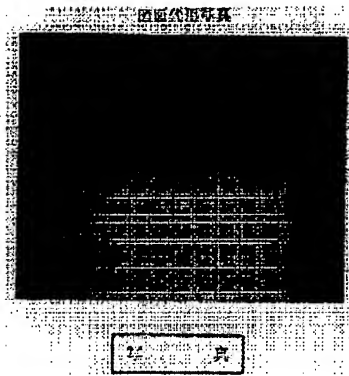
【図20】



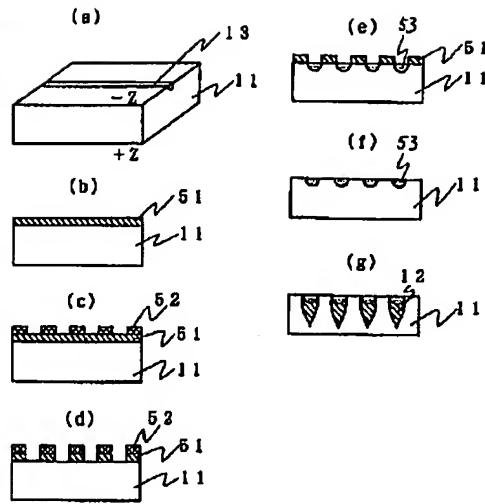
【図9】



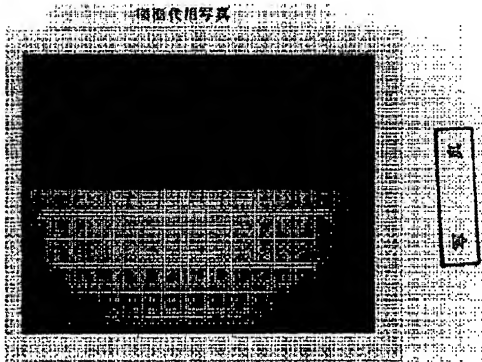
【図8】



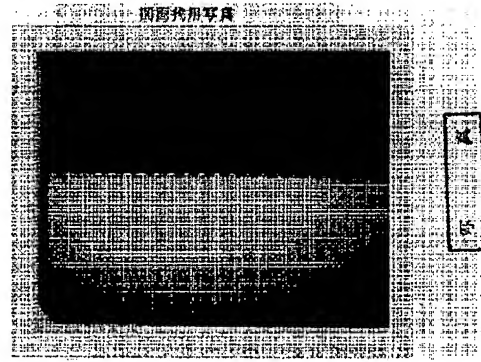
【図10】



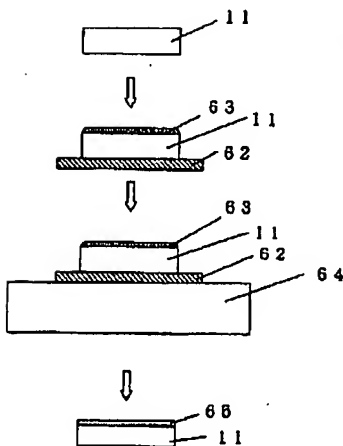
【図11】



【図12】



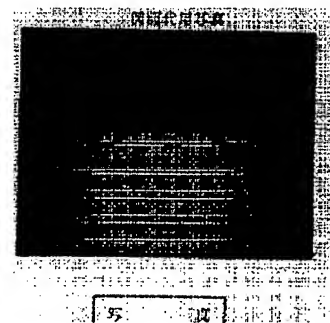
【図14】



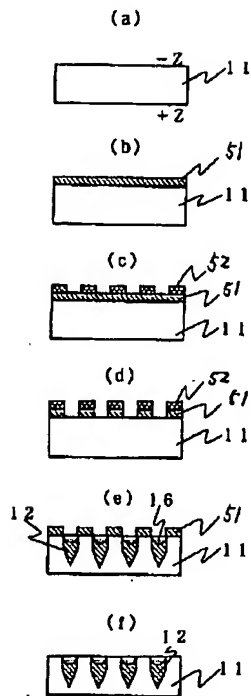
【図17】



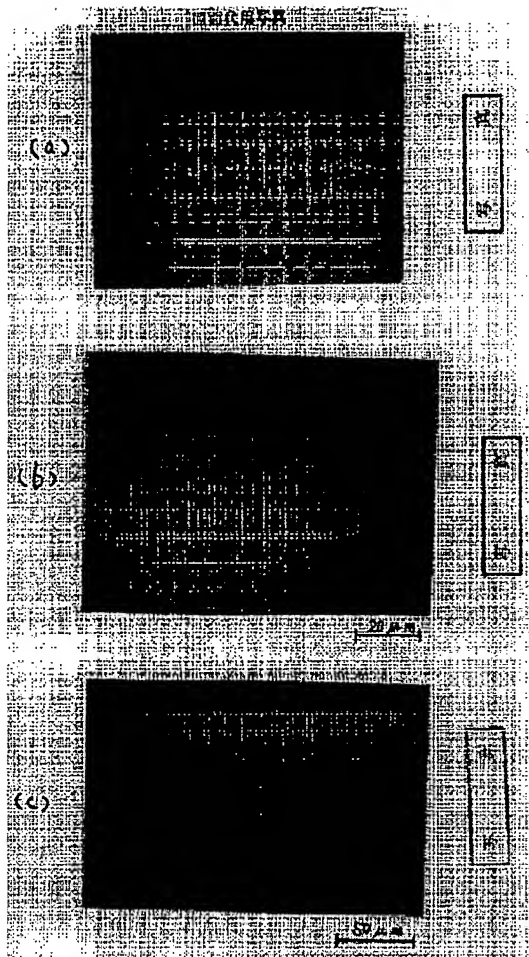
【図21】



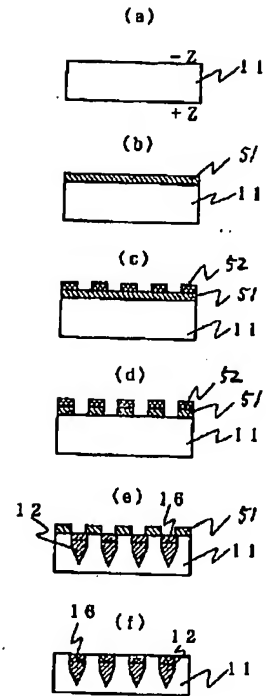
【図15】



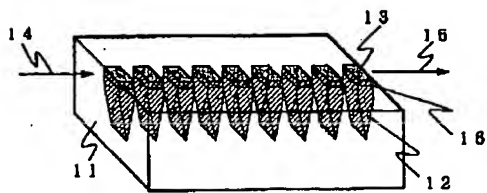
【図16】



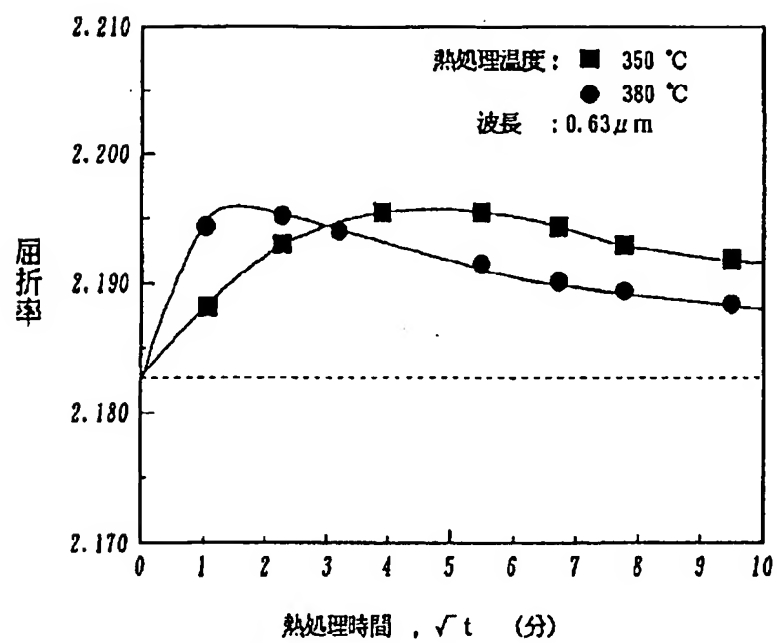
【図19】



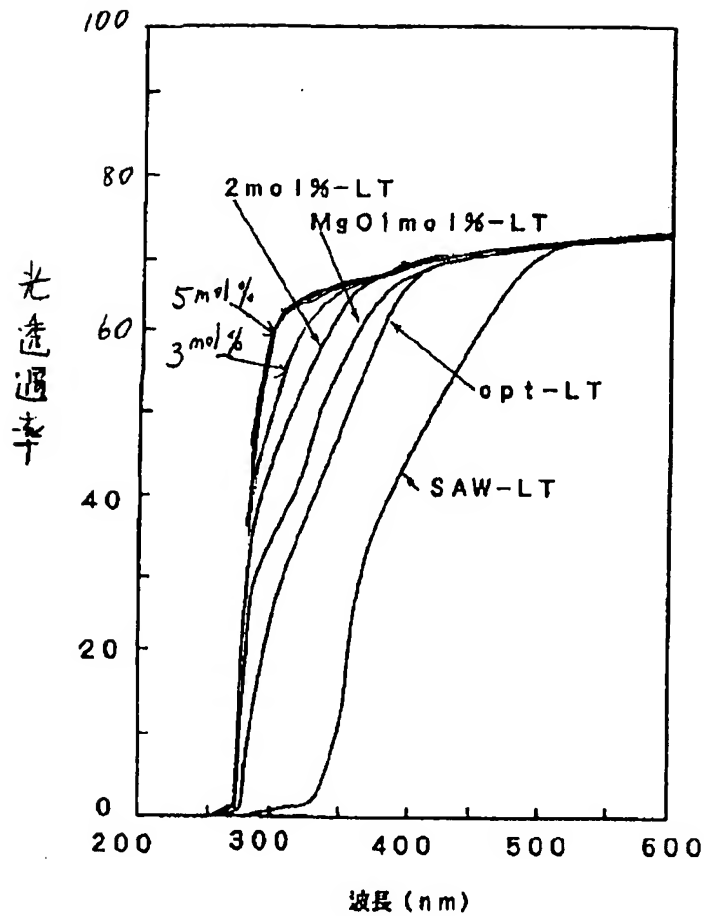
【図18】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 保典
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内
(72)発明者 伊藤 康平
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72)発明者 佐藤 正純
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内
(72)発明者 川本 和民
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式
会社日立製作所生産技術研究所内
(72)発明者 伊藤 顯知
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式
会社日立製作所生産技術研究所内